

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

50

Int. Cl. 2:

C 07 D 471/08

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DE 28 49 993 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 49 993

20

Aktenzeichen: P 28 49 993.6

22

Anmeldetag: 17. 11. 78

23

Offenlegungstag: 23. 5. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31 22. 11. 77 Japan P 139414-77

34

Bezeichnung: Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

71

Anmelder: Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., Shin-nanyo, Yamaguchi (Japan)

74

Vertreter: Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;
Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,
8000 München

75

Erfinder: Otsuki, Susumu; Yamada, Shizuo; Shin-nanyo;
Ono, Yaichiro, Kudamatsu; Yamaguchi (Japan)

DE 28 49 993 A 1

PATENTANWALTE

A. GRÜNECKER

DPL-ING.

H. KINKELDEY

DPL-ING.

W. STOCKMAIR

DPL-ING. - AER. CALCEDON

K. SCHUMANN

DR. RER. NAT. - DPL-phys.

P. H. JAKOB

DPL-ING.

G. BEZOLD

DR. RER. NAT. - DPL-CHEM.

8 MÜNCHEN 22

MAXIMILIANSSTRASSE 43

17. Nov. 1978

P 13 284

Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.
 No. 4560, Oaza-Tonda-Shin-nanyo-shi
 Yamaguchi-ken, Japan

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan, dadurch gekennzeichnet, daß man rohem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, das ein oder mehrere Alkylpyrazine sowie ggf. andere Amine enthält, Wasser zusetzt, und dann 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan durch Abdestillation von Wasser und des (der) Alkylpyrazins (Alkylpyrazine) abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem rohen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan um eine Reaktionsmischung handelt, die hergestellt worden ist durch Reagierenlassen eines Alkylenpolyamins in Gegenwart eines Katalysators in der Gasphase.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem rohen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan um eine Verfahrenslösung handelt.

909821/0661

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem rohen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan um einen Bodenrückstand handelt, der durch Abdestillieren von Aminen mit niedrigeren Siedepunkten in einem Destillationsturm erhalten worden ist.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem rohen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan Wasser in einer Menge von 1 bis 300 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der darin enthaltenen Amine, zusetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser in einer Menge zusetzt, die dem 0,5- bis 50-fachen der Menge an Alkylpyrazinen entspricht.

PATENTANWALTE

3

2849993

A. GRÜNECKER

DPL-ING

H. KINKELDEY

DPL-ING

W. STOCKMAIR

DPL-ING - AKADEMIECH

K. SCHUMANN

DR. RER. NAT. - DPL. PHYS.

P. H. JAKOB

DPL-ING

G. BEZOLD

DR. RER. NAT. - DPL. CHEM.

8 MÜNCHEN 22

MAXIMILIANSSTRASSE 48

P 13 284

**Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung
von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan aus rohem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, das ein oder mehrere Alkyl-pyrazine und ggf. andere Amine enthält.

909821/0661

TELEFON (089) 822862

TELEX 05-29880

TELEGRAMME MONAPAT

TELEKOPIERER

Es wurde bereits ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan vorgeschlagen, bei dem man ein Alkylenpolyamin als Ausgangsmaterial auf einem Katalysator, wie z.B. einem Metallphosphat, einer Verbindung vom Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Typ in der Gasphase bei 250 bis 550°C reagieren läßt. Bei diesem Verfahren werden zusammen mit der gewünschten Verbindung 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan verschiedene Amine einschließlich Piperazin und Alkylpiperazinen als Nebenprodukte gebildet. Das 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan erhält man durch wiederholte Abtrennung, wie z.B. Destillation, Abkühlung und Trocknung, aus der dabei erhaltenen Aminmischung. Alkylpyrazine, wie 2-Äthyl-3-methylpyrazin, 2-Äthyl-6-methylpyrazin und 1-Propylpyrazin, in der Aminmischung weisen jedoch Siedepunkte auf, die nahe bei dem Siedepunkt von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan liegen, so daß es schwierig ist, durch einfache Destillation reines 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu erhalten. Diese Alkylpyrazine verbleiben in einer Verfahrenslösung, die 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan enthält, so daß sich die Alkylpyrazine in der Verfahrenslösung anreichern. Manchmal ist es erforderlich, den Betrieb zu stoppen, wodurch das Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan unterbrochen wird.

In dem Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan ist die Abtrennung der Alkylpyrazine von der Verfahrenslösung wesentlich und unerlässlich für die Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan mit einer hohen Reinheit und für die Beseitigung von Störungen in dem Ver-

- 5 -

fahren. Darüber hinaus ist es erwünscht, die Abtrennung der Alkylpyrazine so weiter-zu-entwickeln, daß der Verlust an 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan abnimmt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, die Nachteile der bekannten Verfahren zu beseitigen und ein Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan aus rohem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, das ein oder mehrere Alkylpyrazine sowie ggf. andere Amine enthält, zu entwickeln.

Das oben genannte Ziel und andere Ziele werden erfindungsgemäß erreicht durch Zugabe von Wasser zu rohem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, das ein oder mehrere Alkylpyrazine sowie ggf. andere Amine enthält, beispielsweise zu einer Verfahrenslösung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, die in der Stufe der Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan erhalten wird, und anschließende Abtrennung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan durch Abdestillation des Wassers und der Alkylpyrazine sowie der ggf. vorhandenen anderen Amine und Kristallisation und Waschen.

Ein bevorzugter Gedanke der Erfindung liegt darin, daß 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan abgetrennt und gewonnen wird durch Zugabe von Wasser zu rohem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan, das ein oder mehrere Alkylpyrazine und andere Amine enthält, und daß dann das 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan durch Abdestillieren von Wasser und der Alkylpyrazine sowie der ggf. vorhandenen anderen Amine und nachfolgendes

- 4 -
6

Kristallisieren und Waschen abgetrennt wird.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Reaktionsmischung und die darin verwendete Verfahrenslösung, die 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan enthält, werden nachfolgend näher erläutert.

In der erfindungsgemäß verwendeten Reaktionsmischung sind verschiedene Amine, wie z.B. Triäthylendiamine, Piperazine und Alkylpyrazine, enthalten. Die Alkylpyrazine weisen Siedepunkte auf, die nahe bei dem Siedepunkt von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan liegen, was die Abtrennung bzw. Gewinnung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan aus der Reaktionsmischung deutlich beeinflußt.

Wenn der Reaktionsmischung Wasser zugesetzt wird, werden die Alkylpyrazine mit einem ähnlichen Siedepunkt durch Abdestillation zusammen mit Wasser aus der Lösung abgetrennt, die 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan enthält, und eine Fraktion von rohem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan mit einer verhältnismäßig hohen Reinheit kann durch eine anschließende Destillation erhalten werden. Auf diese Weise wird der Abtrennungswirkungsgrad in der Stufe der Gewinnung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan durch Kühlen beträchtlich verbessert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch zur Gewinnung bzw. Abtrennung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan von einem Filtrat angewendet werden, das bei der Abtrennung

und Gewinnung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan durch Abkühlen der Fraktion des rohen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octans erhalten worden ist. Das Filtrat enthält 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und andere Amine, wie z.B. Alkylpyrazine.

Wenn die anderen Amine abdestilliert werden, um das 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu konzentrieren, können die Alkylpyrazine, die nicht durch konventionelle Destillation von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan abgetrennt werden können, zusammen mit den anderen Aminen abdestilliert werden unter Bildung von rohem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan mit einem nur geringen Alkylpyrazin-Gehalt, wenn vor Durchführung der Destillation Wasser zugegeben wird. Wenn das rohe 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan gekühlt wird, nimmt die Menge an kristallinem 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu im Vergleich zu dem Falle, daß viele Alkylpyrazine darin enthalten sind. Die dabei erhaltenen Kristalle enthalten 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und andere Amine und die Kristalle werden von einem Filtrat abgetrennt und mit einem inerten Lösungsmittel, wie z.B. Alkoholen, wie Methanol, gewaschen, wobei man 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan mit einer hohen Reinheit erhält.

Das Filtrat enthält auch 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, dessen Gehalt vermindert ist, da die Alkylpyrazine durch die Destillation im wesentlichen entfernt wurden.

- 6 -

Die Alkylpyrazine liegen bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor und sie lösen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in einem verhältnismäßig hohen Mengenverhältnis. Wenn die Alkylpyrazine vorher aus der Mischung von Aminen, die 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan enthält, entfernt werden, wird der Abtrennungswirkungsgrad bei der Abtrennung bzw. Gewinnung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan durch Abkühlen verbessert. In dieser Stufe kann die vor der Destillation zugegebene Wassermenge bis zu höchstens etwa 300 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Destillationskomponenten, und bis zu etwa dem 50-fachen der Menge der Alkylpyrazine betragen und vorzugsweise liegt sie innerhalb des Bereiches von 1 bis 300 Gew.-%, insbesondere innerhalb des Bereiches von 10 bis 150 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Destillationskomponenten, und in einem Bereich, der dem 0,5-bis 50-fachen der Menge der Alkylpyrazine entspricht.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen anhand bevorzugter Ausführungsformen näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1

Zu einer Reaktionsmischung aus 30 g (30 Gew.-%) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 6 g (6Gew.-%) Alkylpyrazinen und 64 g(64 Gew.-%) sonstigen Aminen, die bei einer Reaktion zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan durch Kontaktieren eines Alkylenpolyamins mit einem Katalysator

- 6 -
9

in der Gasphase erhalten worden war, wurde Wasser in einem Mengenverhältnis von 60 Gew.-% zugegeben. Die Mischung wurde in einem Destillationsturm erhitzt, um eine Ölphase, die als Hauptkomponente 3,6 g Alkylpyrazine enthielt, und eine Wasserphase, die eine geringe Menge Amine enthielt, aus dem Kopf des Destillationsturms abzudestillieren. Die Zusammensetzung des Bodenrückstandes umfaßte 30 g (39 Gew.-%) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 2,4 g (3 Gew.-%) Alkylpyrazine und 44,8 g (58 Gew.-%) andere Amine.

Der Bodenrückstand wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei man 28 g rohe Kristalle, die 22,5 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan enthielten, und 42 g eines Filtrats mit 7,5 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 2,4 g Alkylpyrazinen erhielt. Die rohen Kristalle wurden mit Methanol gewaschen, wobei man 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan mit einer hohen Reinheit mit einem Abtrennungskoeffizienten von 75 % erhielt.

Beispiel 2

Zu einer Verfahrenslösung aus 53 g (53 Gew.-%) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 20 g (20 Gew.-%) Alkylpyrazinen und 27 g (27 Gew.-%) anderen Aminen mit niedrigeren Siedepunkten, die in dem Verfahren zur Herstellung von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan erhalten worden war, wurde Wasser in einem Mengenverhältnis von 25 Gew.-% zugegeben.

Die Mischung wurde in einem Destillationsturm erhitzt, um eine Ölphase, die als Hauptkomponenten Alkylpyrazine enthielt, und eine Wasserphase, die eine geringe Menge Amine enthielt, aus dem Kopf des Destillationsturms abzudestillieren. Der Bodenrückstand wurde auf 20 bis 25°C abgekühlt, wobei man 52,5 g rohe Kristalle, die 42 g (80 Gew.-%), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan enthielten, und 27,5 g eines Filtrats mit 11 g (40 Gew.-%) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan erhielt. Die rohen Kristalle wurden mit Methanol gewaschen, wobei man 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan mit einer hohen Reinheit bei einem Abtrennungskoeffizienten von 80 Gew.-% erhielt.

Bezugsbeispiel 1

Eine Verfahrenslösung mit 53 g (53 Gew.-%) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 20 g (20 Gew.-%) Alkylpyrazinen wurde in einem Destillationsturm erhitzt, um Amine mit niedrigeren Siedepunkten und ein Lösungsmittel abzudestillieren, wobei man einen Bodenrückstand als konzentrierte Mischung erhielt. Die konzentrierte Mischung wurde auf 20 bis 25°C abgekühlt, wobei man 55,7 g rohe Kristalle mit 33,4 g (60 Gew.-%) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 31,6 g eines Filtrats mit 19,6 (62 Gew.-%) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan erhielt. Der Abtrennungskoeffizient von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan betrug 63 %.

Beispiele 3 bis 9

Vor jeder Destillation der Aminmischungen mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Zusammensetzungen wurde Wasser zugegeben und es wurde 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan abgetrennt bzw. gewonnen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben. Zum Vergleich wurden die Destillationen der Mischungen mit den gleichen Zusammensetzungen ohne Zugabe von Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

| Beispiel Nr. | Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (%) | | | Mengenver- hältnis des dem Ausgangs- material zugegebenen Wassers (%) | Abtrennungs- koeffizient von 1,4-Diaza- bicyclo[2.2.2]- octan (%) |
|-----------------|--|------|----------|---|---|
| | DABO | AP | Sonstige | | |
| Bsp. 3 | 49,2 | 15,5 | 35,3 | 100 | 76,2 |
| Bez. 3' | 49,2 | 15,5 | 35,3 | 0 | 68,4 |
| Bsp. 4 | 37,9 | 14 | 48,1 | 100 | 83,3 |
| Bez. 4' | 37,9 | 14 | 48,1 | 0 | 62,9 |
| Bsp. 5 | 42,0 | 14,4 | 43,6 | 10 | 73,5 |
| Bez. 5' | 42,0 | 14,4 | 43,6 | 0 | 65,7 |
| Bsp. 6 | 42,0 | 14,4 | 43,6 | 107 | 79,3 |
| Bez. 6' | 42,0 | 14,4 | 43,6 | 0 | 65,7 |
| Bsp. 7 | 31,8 | 10,8 | 57,4 | 70 | 81,5 |
| Bez. 7' | 31,8 | 10,8 | 57,4 | 0 | 65,7 |
| Bsp. 8 | 76,2 | 10 | 13,8 | 20 | 96,3 |
| Bez. 8' | 76,2 | 10 | 13,8 | 0 | 86,8 |
| Bsp. 9 | 39,2 | 20,5 | 40,3 | 100 | 70,6 |
| Bez. 9' | 39,2 | 20,5 | 40,3 | 0 | 47,5 |

Fußnote: DABO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
 AP = Alkylpyrazine
 Bsp. = erfundungsgemäßes Beispiel
 Bez. = Bezugsbispiel

909821/0661

2849993

- 16 -
12

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert, es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

909821/0661

THIS PAGE BLANK (USPTO)